



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 17 987 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
A 62 D 3/00
B 01 D 21/00
B 09 B 3/00
C 02 F 1/62
B 03 B 9/00

⑯ Aktenzeichen: P 42 17 987.4
⑯ Anmeldetag: 30 5 92
⑯ Offenlegungstag: 2 12 93

DE 42 17 987 A 1

⑯ Anmelder: Battelle-Institut e.V., 6000 Frankfurt, DE	DE 23 16 047 A1 CH 6 25 491 A5 FR 25 68 483 US 50 87 379 US 49 13 407 US 46 71 868 US 38 02 910 EP 04 28 918 A1 WO 88 6 193 A1 SU 12 19 529 A SU 8 81 005
⑯ Erfinder: Sandstede, Gerd, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Hepp, Monika, Dr., 7000 Stuttgart, DE	NEUMÜLLER, Otto-Albrecht: Römpps Chemie-Lexikon, 7 Aufl., 1972. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, Amaiga 141-142; KASCHKE, Werner: Behandlung von Abwässern in der metallbearbeitenden Industrie In: wasser luft und Betrieb, 12, 1968, Nr. 9, S. 557-559; Ref. aus Chemical Patents Index, Derwent Publications LTD, Ref Nr.: 51446C/29 zu SU 701670; 91-310053/42 zu US 5053209 A; 86-121962/19 zu JP 61-60840 A; 95867D/52 zu JP 56-147682 A; 13204B/04 zu JP 54-3362;
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften: DE 37 29 030 C2 DE 30 30 614 C2 DE 41 16 890 A1 DE 41 16 890 A1 DE 39 10 842 A1 DE 38 14 684 A1 DE 34 43 486 A1 DE 33 47 385 A1 DE-OS 32 31 272 DE 30 23 886 A1 DE 29 48 305 A1 DE 29 32 429 A1 DE 25 20 531 A1 DE-OS 25 01 375	

⑯ Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen, insbesondere in Form von Quecksilber, Nickel und Kobalt sowie Verbindungen hiervon aus dem Erdreich, Schlämmen und Wässern

⑯ Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen, insbesondere in Form von Quecksilber, Nickel und Kobalt sowie Verbindungen hiervon aus dem Erdreich, Schlämmen und Wässern, in welchem das Erdreich, die Schlämme und Wässer in eine wäßrige Suspension überführt werden, das Quecksilber oder Verbindungen hiervon, Nickel- und Kobalt-salze durch Amalgamierung in eine sedimentierbare Form überführt werden und anschließend abgetrennt werden

DE 42 17 987 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10 93 308 048/402

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen, insbesondere in Form von Quecksilber, Nickel und Kobalt aus dem Erdreich, Schlämmen oder Wässern.

Im wesentlichen gibt es drei Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen, aus kontaminierten Böden, Schlämmen usw., mit denen insbesondere auch die mit Quecksilber belasteten Böden entsorgt werden können, die ein großes Problem darstellen.

1. Thermische Verfahren sind Stand der Technik. Sie sind universell anwendbar, aber auch insbesondere bedingt durch Staubentwicklung und erforderliche Abgasreinigung am aufwendigsten. Die Kosten werden mit etwa 200 bis 500 DM/Mg Boden angegeben.

Thermische Verfahren zur Quecksilberabtrennung sind nicht unumstritten, weil hier Emissionen nicht auszuschließen sind oder zumindest befürchtet werden. Thermische On-Site-Verfahren sind schwer durchzusetzen; Off-Site-Verfahren bedingen den Transport des kontaminierten Bodens als Sonderabfall.

2. Bisher vorgeschlagene elektrochemische In-Situ-Verfahren nutzen die Wanderung von Ionen oder auch Partikeln (Elektrophorese) im elektrischen Feld. In Laborversuchen wurde eine Abreicherung von 60 % bei einem Energiebedarf von 100 kWh/Mg erreicht. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist allerdings gering ($5 \times 10^{-9} \text{ m/V} \cdot \text{s}$), daß sich lange Dekontaminationszeiten ergeben und zwar Wochen bis Monate.

Probleme eines elektrochemischen In-Situ-Verfahrens, die heute erkennbar sind, sind:

- nur gelöstes Quecksilber ist abscheidbar
- Inhomogenitäten des Bodens führen zu ungleichmäßigen Wanderungsgeschwindigkeiten; es kommt zur Ausbildung bevorzugter Wege.
- Änderung des pH-Wertes in der Umgebung der Elektroden führen nach kurzer Betriebszeit zu Ausfällungen (Verkrustungen), die einen einwandfreien Betrieb beeinträchtigen.

3. Behandlung des Bodens mit Komplexbildnern, so daß Quecksilberionen gebunden werden. Diese werden dann durch Extraktion abgetrennt. Nachteil ist hier ebenfalls, daß nur gelöstes Quecksilber erfaßt werden kann. Außerdem muß der Boden mit großen Lösungsmengen behandelt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus dem Erdreich, Schlämmen oder Wässern anzugeben, das insbesondere zur Abtrennung von Quecksilber geeignet ist.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst. Danach wird ein entscheidender Fortschritt erzielt, indem nach einer Überführung der ausgehobenen Erdreichmengen bzw. Schlämme und gegebenenfalls Wässer (wenn diese nicht bereits eine Suspension bilden) in eine wässrige Suspension eine Amalgamierung durchgeführt wird. Durch diese Maßnahme können nicht nur Quecksilber sondern auch insbesondere Nickel-II- und Kobalt-Salze in Gegenwart von Quecksilber und seines Salzes in eine gut sedimentierbare Form überführt werden.

Hierdurch ist es ferner möglich, alle quecksilberhaltigen Verbindungen und auch das elementare Quecksilber zu erfassen. Dasselbe gilt für die anderen amalgamierbaren Schwermetallsalze. Die Amalgamierung kann auf einfache Weise durch Zugabe von Pulvern aus Zink oder aluminiumhaltiger Zinklegierungen bzw. Zinksalzen erfolgen. Die sich dabei aus elementarem Quecksilber und dessen Verbindungen bildenden Zink- und Aluminiumamalgame zeichnen sich durch eine große Beständigkeit in Wasser aus. Dies gilt auch für die Amalgame aus Nickel und Kobalt.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht weiterhin darin, daß es die Möglichkeit eröffnet, Quecksilber sowie die anderen Stoffe nicht nur effektiv zu entfernen, sondern auch in reiner Form zurückzugewinnen.

Gerade durch die Amalgamierung ist es möglich, durch einfache Sedimentation oder andere mechanische Trennverfahren wie Festphasentrennung auf Rüttlern eine vollständige Entfernung zu bewirken. Obwohl bei der hohen Dichte des Schwermetalls Quecksilber an sich bereits ohne die Maßnahme der Amalgamierung eine gute Sedimentierbarkeit erwarten werden dürfte, ist es dennoch fast unmöglich, die beim Rühren kleingeschlagenen Hg-Tröpfchen und insbesondere Hg-Verbindungen bei einer Sedimentation in ausreichendem Maße zu erfassen. Auch die Adsorption an Boden- oder Schlammteilchen steht einer erfolgreichen mechanischen Abtrennung entgegen.

Hingegen sind die gebildeten Amalgame aus Zink und Aluminium durch bekannte Dichtesortierverfahren, insbesondere die Sedimentation gut abtrennbar. Sedimentation wird üblicherweise zur Korngrößenbestimmung von Dispersoiden verwendet (Sedimentationsanalyse für Korngrößen $< 40 \mu$), bzw. zur Fest-Flüssigtrennung. Da aber die Sedimentationsgeschwindigkeit nicht nur vom Kornvolumen sondern auch von der Dichtedifferenz von fester und flüssiger Phase abhängt, lassen sich durch Flüssigmedien geeigneter Dichte und geeigneten Benetzungsvorwaltens Fest-Fest-Trennungen durchführen. Quarzsand und andere Bodenpartikel zeigen Dichten um $2,5-3,4 \text{ g/cm}^3$, während Zinkstaub eine Dichte von 7,09 und Hg von $13,55 \text{ g/cm}^3$ haben. Die Zinkamalgame zeigen je nach Hg-Gehalt eine Dichte zwischen den beiden Werten der Reinelemente. Werden Flüssigkeitsphasen (dies gilt nur bei Erdreich und entwässerten Schlämmen) mit Dichten um $1,5-2,0 \text{ g/cm}^3$ (z. B. Salzlösung) verwendet, so lassen sich die leichteren Bodenpartikel oben abziehen, während das Sediment Hg in Form des Zinkamalgams anreichert. Durch einen mehrstufigen Prozeß läßt sich schließlich Amalgam und Boden ganz von einander trennen (Goldwaschverfahren). Bei bestimmten Sedimentationsanalysen werden üblicherweise Stabilisatoren zugefügt. Eine entsprechende Übersicht findet sich in Patat-Kirchner, Praktikum der Technischen Chemie, 3. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin 1975, S. 47). Geeignete Stabilisatoren werden auch zur besseren Trennung von Bodenpartikeln und Amalgam im erfindungsgemäßen Verfahren beigefügt. Ziel ist es, Bodenpartikel außer den genannten Amalgamen möglichst in Dispersion zu halten oder zu flotieren. Die Auswahl über Stabilisatoren/Flotierhilfen hängt von der Art des Bodens ab.

Zinkamalgame bilden sich in Form eines Pulvers beim Verrühren gleicher Teile von Zink und Quecksilber in angesäuertem Wasser. Hierzu kann nach Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 34, Teil A "Quecksilber", S. 1065, eine verdünnte HCl - oder

H_2SO_4 -Lösung verwendet werden. Der Quecksilbereintrag in konzentrierte wäßrige $ZnSO_4$ -Lösung führt ebenfalls zur Bildung eines festen Amalgams. Auch lösliche sowie unlösliche Quecksilbersalze werden von Zink in saurem Medium unter Bildung quecksilberreicher Amalgame umgesetzt. Um eine noch bessere Abscheidung des Zinkamalgams zu bewirken, können feste Metallteile z. B. Zinkgranalien beigegeben werden. Die jeweilige Zusammensetzung nach Gewichtsprozent wird durch die jeweiligen Reaktionsbedingungen vorgegeben.

Die Stabilität in fast neutralem Wasser der gebildeten Amalgame ist ausreichend, um die Abtrennung von den übrigen Bestandteilen der Suspension durchführen zu können und hierbei das Prozeßwasser nicht mit Zinkionen zu sättigen.

Ferner reagieren die Zinkamalgame in Luft und unter Wasser mit Sauerstoff nur bei extremem Zinküberschuß (2,5% Hg) oder bei flüssigen Amalgamen, wenn deren Oberfläche durch heftiges Rühren stets erneuert wird. In allen anderen Fällen tritt eine ausreichende Passivierung durch ZnO -Bildung ein. Die Zinkamalgame sind darüberhinaus gegen verdünnte Säuren im allgemeinen beständig.

Nickel- und Kobaltsalze können bei neutralem pH-Wert in Wasser in Amalgame verbunden mit den entsprechenden Vorteilen überführt werden. Bei Münz- und Edelmetallen ist dies prinzipiell auch möglich, wobei die Reaktion allerdings in verdünnten Säuren ablaufen muß. Somit sind bei Bedarf auch andere Schwermetalle durch Amalgamierung und nachfolgende Sedimentation abtrennbar.

Die Anwendung von Aluminium anstelle von oder zusätzlich zu Zink ist dann zu empfehlen, wenn die Beschaffenheit des zu reinigenden Bodens, Schlammes oder Wassers keinen Säureeintritt erlaubt, da Aluminium im Fall von Quecksilber allein durch Wasser mit Quecksilbersalzen und metallischem Quecksilber zu Amalgamierung gebracht werden kann. Aluminium kann auch durch Schütteln mit Quecksilber auf mechanischem Wege ohne zusätzlichen Energieeintritt zur Reaktion gebracht werden. Die Zinkamalgame haben gegenüber dem Aluminiumamalgamen allerdings den Vorteil einer größeren Stabilität gegen Zersetzung. Beide Amalgamierungsmittel haben den Vorteil, preiswert zu sein.

Die erfundungsgemäß ausgenutzte Möglichkeit der Amalgamierung insbesondere von Quecksilber mit den dabei entstehenden Fessstoffen ist bereits seit langem bekannt und in einschlägigen chemischen Werken erwähnt. Mit dem Problem der erfolgreichen Abtrennung von Quecksilber aus dem Boden beschäftigen sich zahlreiche Wissenschaftler seit den 70er Jahren in zunehmendem Umfang. Es gibt eine Fülle von Veröffentlichungen auch zu entsprechenden Tagungen usw., die alle möglichen Lösungen der eingangs erwähnten Art beinhalten. Dennoch ist die erfolgreiche und dabei kostengünstige, einfache erfundungsgemäße Lösung bisher nicht vorgeschlagen worden. Hierbei ist es zwar erforderlich, den Boden auszugraben, jedoch kann wegen des geringen apparativen Aufwands, der prinzipiell nicht erforderlichen Schutzvorkehrungen in Form von Gasabsaug- und Aufbereitungseinrichtungen usw. on-site gearbeitet werden, so daß Transportkosten entfallen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Diagramms (Figur) näher erläutert, das am Beispiel der Entfernung von Quecksilber aus dem Erdreich ein vorteilhaftes Verfahrensschema angibt.

- Das ausgebaggerte Erdreich wird schonend so weit zerkleinert, daß die Teilchengröße der Primärteilchen (Hg-Teilchen bzw. die entsprechenden Verbindungsteilchen) erhalten bleibt.
- Grobgrat (Holz, Steine und Unrat) werden abgetrennt. Hierfür sind beispielsweise Schwingesiebe geeignet. Das Grobgrat wird gewaschen und kann deponiert werden.
- Durch Zugabe einer größeren Menge geeigneter Flüssigphase (verdünnte Salzsäure usw.) wird eine Suspension hergestellt.
- Die Abtrennung einer Feinfraktion mit einer Trenngrenze von etwa 40 μm führt zu einer deutlichen Reduzierung der zu reinigenden Bodenmenge. Die Trennung kann kostengünstig in Hydrozyklonen erfolgen. Der abgetrennte und gewaschene Sand ist praktisch schadstofffrei.
- Eine Konditionierung der Suspension erfolgt durch Zugabe von Zinkpulvern, Zinkgranalien, Aluminiumpulvern oder Legierungen beider, wobei im Fall von Zink verdünnte Säuren zugegeben werden. Die Quecksilberverbindungen bzw. metallisches Quecksilber werden in sedimentierbares Zink- oder Aluminiumamalgam überführt. Zur Konditionierung mit Zn- oder Al-Pulvern wird zur mechanischen Depassivierung der Pulveroberflächen Ultraschallenergie eingekoppelt.
- Das Amalgam wird bei der nachfolgenden mehrstufigen Sedimentation als Konzentrat gewonnen.
- Der dekontaminierte Boden wird z. B. durch eine Kombination von Absetzbecken und Siebbandpressen von der flüssigen Phase getrennt. Das Dekantat und Filtrat wird als Umlaufflüssigkeit im Kreislauf geführt.
- Der von der Flüssigkeit abgetrennte und dekontaminierte Boden wird auf dem gleichen Grundstück abgelagert.

Der entscheidende Verfahrensschritt ist die Konditionierung, mit der das Quecksilber und/oder die Quecksilberverbindungen in Zink- bzw. Al-Alamalgam überführt werden, das dann mittels bekannter Sedimentationstechnik aus der Bodensuspension abgetrennt werden kann. Durch den zusätzlichen Einsatz von Tensiden wie Amphotensiden, die biologisch abbaubar sind und nur in sehr geringen Mengen der Suspension zugesetzt werden, können vor allem organische Kontaminanten von den Amalgamen abgetrennt werden und geeignete Bodenbestandteile durch Flotation besser als ohne Hilfsmittel entfernt werden.

Um die Sedimentation zu verbessern, können beispielsweise Stabilisatoren wie Kaliumcitrat zur Erzielung einer stabilen Dispersion anderer im Boden enthaltener Stoffe (außer Zinkamalgam) zugefügt werden.

Man kann auch Flotationschemikalien zugeben, um die Bodenbestandteile zwecks leichterer Abtrennung aufzuschwimmen zu lassen, wobei das Amalgam am Boden zurückbleibt.

Falls, wie im Fall von Zink verdünnte Säuren zugesetzt werden müssen, empfiehlt sich z. B. Essigsäure oder umweltfreundlicher Moorextrakt, den man sowie so zum Aufschämmen des Boden verwenden kann. Im übrigen wird durch die Einwirkung der verdünnten Säure eine leichte Wasserstoffentwicklung hervorgerufen, die vorteilhafterweise gelöste Quecksilbersalze zu metallischen Quecksilber reduziert, das dann Amalgam bildet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen, insbesondere in Form von Quecksilber oder Verbindungen hiervon, Nickel- und Kobaltsalzen oder Verbindungen hiervon aus dem Erdreich, Schlämmen und Wässern, in welchem das Erdreich, die Schlämme und Wässer in eine wäßrige Suspension überführt werden, das Quecksilber oder Verbindungen hiervon, Nickel- und Kobaltsalze durch Amalgamierung in eine sedimentierbare Form überführt werden und anschließend abgetrennt werden. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amalgamierung durch Zugabe von Pulvern aus Zink- und Aluminium oder deren Legierungen hervorgerufen wird. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß während der Amalgamierung Ultraschall in die Suspension eingekoppelt wird. 20
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Suspension zusätzlich Tenside zugesetzt werden. 25
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall von Erdreich vor der Herstellung der Bodensuspension der Grobanteil des ausgehobenen Erdreichs mit einer Korngröße von größer etwa 40 µm abgetrennt wird. 30
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung durch ein Dichtesortierverfahren, vorzugsweise Sedimentation erfolgt. 35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

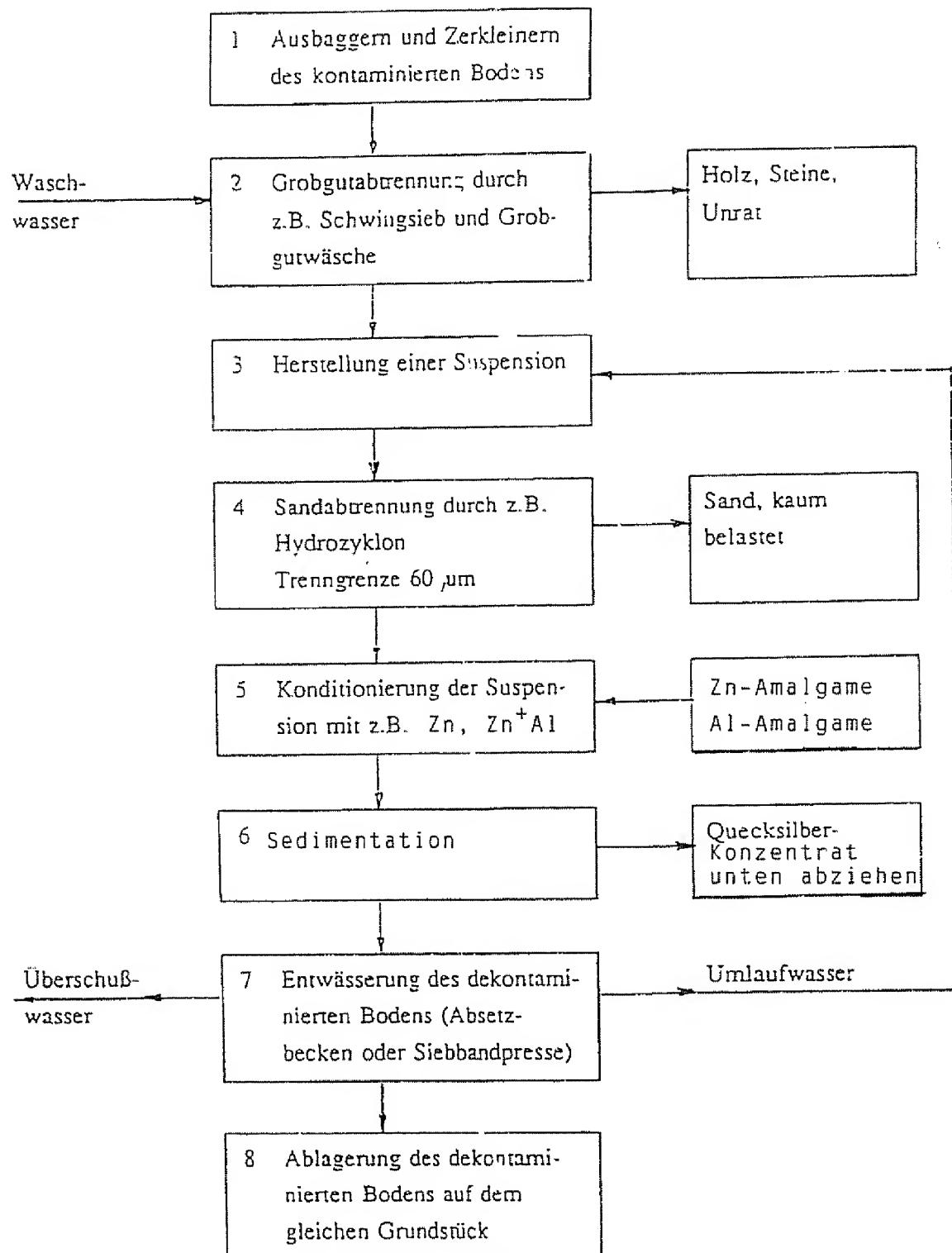
45

50

55

60

65



— Leerseite —